

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-256130

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

C08L 33/14
C08F220/34
C08K 5/00
C09K 3/18

(21)Application number : 2001-058092

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 02.03.2001

(72)Inventor : SUGIMOTO SHUICHIRO
MAEKAWA TAKASHIGE

(54) WATER- AND OIL-REPELLENT AGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water- and oil-repellent agent composition which can impart water- and oil-repellent properties excellent in durability to an article to be treated.

SOLUTION: This composition contains a copolymer comprising polymerization units derived from a (meth)acrylate having a polyfluoroalkyl group, polymerization units derived from an alkyl (meth)acrylate having a 2-12C alkyl group, and polymerization units derived from a specific blocked isocyanate compound having a blocked isocyanato group (e.g. 2-isocyanatoethyl methacrylate).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-256130

(P2002-256130A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L 33/14	Z A B	C 0 8 L 33/14	Z A B 4 H 0 2 0
C 0 8 F 220/34		C 0 8 F 220/34	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 1 0 0
C 0 9 K 3/18	1 0 1	C 0 9 K 3/18	1 0 1
	1 0 3		1 0 3
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)			

(21)出願番号 特願2001-58092(P2001-58092)

(22)出願日 平成13年3月2日(2001.3.2)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 杉本 修一郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 前川 隆茂

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74)代理人 100095599

弁理士 折口 信五

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 撥水撥油剤組成物

(57)【要約】

【課題】 被処理物に耐久性に優れた撥水撥油性を付与できる撥水撥油剤組成物を提供する。

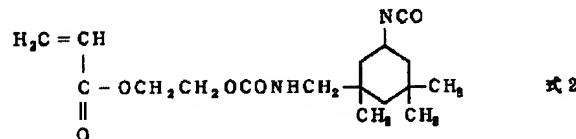
【解決手段】 下記重合体(A)を含む撥水撥油剤組成物。

重合体(A): ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートの重合単位、炭素数が2~12であるアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートの重合単位、ならびにイソシアネート基がブロック化された2-イソシアネートエチルメタクリレート等の特定のブロック化イソシアネート基含有単量体の重合単位を含む共重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記重合体(A)を含むことを特徴とする撥水撥油剤組成物。

重合体(A)：ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートの重合単位、炭素数が2～12であるアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートの重合単位、ならびにイソシアネート基がブロック化された*



【請求項2】さらに、下記水系媒体(B)および界面活性剤(C)を含む請求項1に記載の撥水撥油剤組成物。

水系媒体(B)：水のみからなる媒体、または水と水溶性溶剤からなる混合媒体。

界面活性剤(C)：ノニオン性界面活性剤および/またはカチオン性界面活性剤。

【請求項3】水系媒体(B)が水のみからなる媒体、または水とプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種からなる混合媒体である請求項1または2に記載の撥水撥油剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被処理物に耐久性に優れた撥水撥油性を付与できる撥水撥油剤組成物に関する。

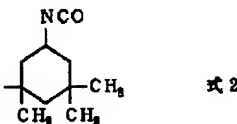
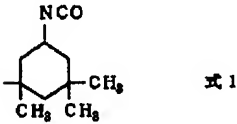
【0002】

【従来の技術】従来、撥水撥油剤組成物を用いて繊維製品または紙等を処理し、それらの表面に撥水撥油性または耐水耐油性を付与する技術は、工業的に広く行われており、日常衣料、スポーツ衣料、傘、テント、インテリア用品、包装紙など産業資材その他の物品に広く利用されている。この撥水撥油剤組成物としては、ポリフルオロアルキル基を含む重合性単量体の重合単位を有する重合体を水系媒体(水または水と有機溶剤の混合溶媒等)に分散させた水系媒体分散液が知られている。

【0003】これまで、これらの撥水撥油剤組成物については撥水撥油性の向上側面として洗濯や摩擦等に対する耐久性向上や耐水性、耐油性の改良が行われてきた。また、近年はポリエステル、ナイロンまたはアクリルな

* 2-イソシアネートエチルメタクリレート、下記式1で表わされる化合物のイソシアネート基がブロック化された単量体および下記式2で表わされる化合物のイソシアネート基がブロック化された単量体から選ばれる少なくとも1種のブロック化イソシアネート基含有単量体の重合単位を含む共重合体。

【化1】



どの合成繊維、綿、ウール、絹などの天然繊維など種々の繊維に対する適応性を向上させる技術が検討されている。これらを達成するために特定の有機溶剤の使用、特定のモノマの使用または特定の界面活性剤の使用が数多く提案されている。さらに、近年は、環境保全または安全衛生の面から、有機溶剤のみを用いた撥水撥油剤組成物から水系媒体を使用した撥水撥油剤組成物へ移行してきている。一方、経済性の見地から少量で撥水撥油性、耐水耐油性が付与できる効率的な撥水撥油剤組成物または低い熱処理温度で撥水撥油性が発現する撥水撥油剤組成物、さらに加工効率の向上を目指して加工条件に左右されない安定な撥水撥油剤組成物の要望が多くなっている。他に、多様化する顧客ニーズに対応するため撥水撥油性評価方法も多様化しており、これらの新しい評価に対応できる撥水撥油剤組成物も求められている。

【0004】

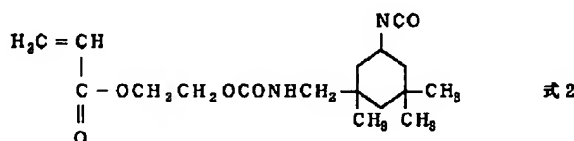
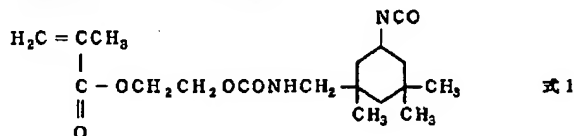
【発明が解決しようとする課題】最近、環境を意識した水を使用したドライクリーニングシステムの普及や家庭へのタンブラー乾燥機の普及をうけて、水を用いた洗濯方法とタンブラードライによる衣類の洗濯方法に対する撥水撥油性の耐久性が評価されるようになってきた。これまで、このような洗濯耐久性の向上のためには、フッ素系撥水撥油剤組成物とメチロールメラミン樹脂またはブロックイソシアネート樹脂などのバインダーとその触媒とを併用することが多かった。しかし、加工処方が煩雑になること、経済性の面または加工布の風合いが硬くなってしまうことから不利であった。さらにメチロールメラミン樹脂はホルマリンを発生するために環境安全衛生面で好ましくない。また、ブロックイソシアネート樹脂を併用する場合には被処理物が黄色く着色するなどの問題があり、適用範囲が限られていた。さらには、メチロールメラミン樹脂またはブロックイソシアネート樹脂を併用した場合には、加工時の希釈液の安定性低下を招く場合があり、樹脂の沈降やゲル状物の発生による被処理

物の汚染など加工時のトラブルの原因になることがあった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであり、検討の結果、被処理物に耐久性に優れた撥水撥油性を付与できる撥水撥油剤組成物を提供する。すなわち、本発明は、下記重合体（A）を含むことを特徴とする撥水撥油剤組成物を提供する。

重合体（A）：ポリフルオロアルキル基を有する（メ 10
タ）アクリレート の重合単位、炭素数が2～12である*



【0007】また、本発明は、上記撥水撥油剤組成物において、さらに、下記水系媒体（B）および界面活性剤（C）を含む撥水撥油剤組成物を提供する。

水系媒体（B）：水のみからなる媒体、または水と水溶性溶剤からなる混合媒体。

界面活性剤（C）：ノニオン性界面活性剤および／またはカチオン性界面活性剤。

さらに、本発明は、上記撥水撥油剤組成物において、水系媒体（B）が水のみからなる媒体、または水とプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種とからなる混合媒体である撥水撥油剤組成物を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本明細書においては、アクリレートとメタクレートとを総称して（メタ）アクリレートと記す。（メタ）アクリルアミド等の表記においても同様である。また、本明細書においては、ポリフルオロアルキル基をR'基と記す。R'基とは、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいう。R'基の炭素数は2～20が好ましく、特に6～16が好ましい。R'基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、直鎖構造が特に好ましい。分岐構造である場合には、分岐部分がR'基の末端部分に存在し、かつ、分岐部分の炭素数が1～4程度の短鎖であるのが好ましい。R'基は、フッ素原子以外の他のハロゲン原子を含んでいてもよいが、塩素原子を含まない。また、R'基 50

*アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートの重合単位、ならびにイソシアネート基がブロック化された2-イソシアネートエチルメタクリレート、下記式1で表わされる化合物のイソシアネート基がブロック化された単量体および下記式2で表わされる化合物のイソシアネート基がブロック化された単量体から選ばれる少なくとも1種のブロック化イソシアネート基含有単量体の重合単位を含む共重合体。

【0006】

【化2】

中の炭素-炭素結合間には、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子が挿入されていてもよい。R'基の末端部分の構造としては、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFH}_2$ 等が挙げられ、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ が好ましい。

【0009】R'基中のフッ素原子の数は、 $[(\text{R}'\text{基中のフッ素原子数})/(\text{R}'\text{基と同一炭素数の対応するアルキル基に含まれる水素原子数})] \times 100 (\%)$ で表現した場合に、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。さらにR'基は、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基（すなわちペルフルオロアルキル基）、またはペルフルオロアルキル基を末端部分に有する基が好ましい。ペルフルオロアルキル基の炭素数は、2～20が好ましく、特に6～16が好ましい。ペルフルオロアルキル基の炭素数が少ないと撥水性能および撥油性能が低下する傾向があり、ペルフルオロアルキル基の炭素数が多いとR'基を有する（メタ）アクリレートの取扱いが困難になるおそれがある。R'基の具体例としては、以下の基が挙げられる。

【0010】 C_4F_9- 、 $[\text{F}(\text{CF}_2)_4-]$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{C}-$ または $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}-$ 等の構造異性の基のいずれか、 $\text{C}_5\text{F}_{11}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_5-$]、 $\text{C}_6\text{F}_{13}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_6-$]、 $\text{C}_7\text{F}_{15}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_7-$]、 $\text{C}_8\text{F}_{17}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_8-$]、 $\text{C}_9\text{F}_{19}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_9-$]、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_{10}-$]、 $\text{C}_{12}\text{F}_{25}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_{12}-$]、 $\text{C}_{14}\text{F}_{29}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_{14}-$]、 $\text{C}_{16}\text{F}_{33}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_{16}-$]

1. a -], H(CF₂)_t, - (ここで、tは1~20の整数である)、(CF₃)₂CF(CF₂)_y, - (ここで、yは1~17の整数である。)等。R'基が、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子、またはチオエーテル性硫黄原子が挿入された基である場合の具体例としては、以下の基が挙げられる。

[0011] F(CF₃)₅OCF(CF₃)-, F[CF(CF₃)CF₂O], CF(CF₃)CF₂CF₂-, F[CF(CF₃)CF₂O]CCF(CF₃)-, F[CF(CF₃)CF₂O]vCF₂CF₂-, F(CF₂CF₂CF₂O)vCF₂CF₂-, F(CF₂CF₂O)vCF₂CF₂-, F(CF₂)₅SCF(CF₃)-, F[CF(CF₃)CF₂S], CF(CF₃)CF₂CF₂-, F[CF(CF₃)CF₂S]CCF(CF₃)-, F[CF(CF₃)CF₂S]vCF₂CF₂-, F(CF₂CF₂CF₂S)vCF₂CF₂-, F(CF₂CF₂S)vCF₂CF₂- (rは1~5の整数、vは1~6の整数、wは1~9の整数である。)等。

【0012】本発明の撥水撥油剤組成物は、重合体(A)を必須成分とする。重合体(A)は、塩素原子を含まない。重合体(A)は、R'基を有する(メタ)アクリレート(以下モノマ(a¹)という。)の重合単位を必須とする重合体である。モノマ(a¹)とは、R'基が(メタ)アクリレートのアルコール残基部分に存在する化合物をいう。モノマ(a¹)としては、下記式a¹⁻¹で表される化合物が好ましい。ただし、式a¹⁻¹においてR'はR'基、Qは2価有機基、Rは水素原子またはメチル基を示す。

【0013】

【化3】

$R^f - Q - OCOCR = CH_2$ 式 a^{1-1}
 式 a^{1-1} における R^f は、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子を含まない R^f 基が好ましく、特にペルフルオロアルキル基が好ましく、とりわけ直鎖構造のペルフルオロアルキル基が好ましい。直鎖構造のペルフルオロアルキル基としては、 $F(CF_2)_n-$ （ただし、 n は 1～16 の整数であり、4～16 の整数が好ましく、特に 6～12 の整数が好ましい。）で表される基が好ましい。式 a^{1-1} における Q としては、 $-(CH_2)_p$ 、 $-$ 、 $-(CH_2)_q$ 、 $CONR^a(CH_2)_r$ 、 $-(CH_2)_s$ 、 $OCONR^a(CH_2)_t$ 、 $-(CH_2)_u$ 、 $SO_2NR^a(CH_2)_v$ 、 $-(CH_2)_w$ 、 $NHCONH(CH_2)_x$ 、 $-(CH_2)_y$ 、 $CH(OH)(CH_2)_z$ 、 $-(CH_2)_l$ 、 $CH(OCOR^a)(CH_2)_m$ 、 $-$ 等が好ましい。ただし、 R^a は水素原子またはアルキル基を示す。また、 p および q はそれぞれ 0 以上の整数を示し、 $p+q$ は 1～22 の整数である。

【0014】さらに式a¹ ' 1' におけるQは、-(C

H_2), +, -, - (CH_2), $\text{CONR}^* (\text{CH}_2)$
 。-, または - (CH_2), $\text{SO}_2 \text{NR}^* (\text{CH}_2)$
 。-であり、かつ、qが2以上の整数であり、p+qが
 2~6である場合が好ましく、p+qが2~6である場
 合の - (CH_2), +, - (すなわち、エチレン基~へ
 キサメチレン基)である化合物(式a¹⁻¹)が特に好ま
 しい。また、式a¹⁻¹におけるQと結合するR'の炭素
 原子には、フッ素原子が結合しているのが好ましい。モ
 ノマ(a¹)としては、下記化合物が挙げられる。ただ
 し、下記化合物中のRは水素原子またはメチル基を示
 す。

【0015】

【化4】 $F(CF_2)_5 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、
 $F(CF_2)_6 CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $H(CF_2)_6 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $H(CF_2)_8 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $H(CF_2)_{10} CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $H(CF_2)_8 CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8 CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8 CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8 CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_{10} CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、
 $F(CF_2)_{12} CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、
 $F(CF_2)_{14} CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、
 $F(CF_2)_{16} CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、
 $(CF_3)_2 CF(CF_2)_4 CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、
 $(CF_3)_2 CF(CF_2)_6 CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $(CF_3)_2 CF(CF_2)_8 CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8 SO_2 n(C_3 H_7) CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8 (CH_2)_4 OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8 SO_2 n(CH_3) CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8 SO_2 n(C_2 H_5) CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_8 CONHCH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $(CF_3)_2 CF(CF_2)_5 (CH_2)_3 OCOCR=CH_2$ 、
 $(CF_3)_2 CF(CF_2)_5 CH_2 CH(OCH_3) OCOCR=CH_2$ 、 $(CF_3)_2 CF(CF_2)_5 CH_2 CH(OH) CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $(CF_3)_2 CF(CF_2)_7 CH_2 CH(OH) CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_9 CH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 、 $F(CF_2)_9 CONHCH_2 CH_2 OCOCR=CH_2$ 。

【0016】本発明における重合体(A)中には、モノマ(a^1)の重合単位を1種以上含む。モノマ(a^1)の重合単位を2種以上含む場合には、炭素数の異なるR¹基を有する(メタ)アクリレートの重合単位を2種以上含むことが好ましい。本発明における重合体(A)は、上記モノマ(a^1)とともに、炭素数が2~12であるアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート(以下、モノマ(a^2)という。)の重合単位、ならびにイソシアネート基がブロック化された2-イソシアネートエチルメタクリレート、前記式1で表わされる化合物のイソシアネート基がブロック化された単量体および前記式2で表わされる化合物のイソシアネート基がブロック化された単量体から選ばれる少なくとも1種のブロック化イソシアネート基含有単量体(以下、モノマ(a^3)という。)の重合単位を含む。モノマ(a^2)は、重合性不飽和基を1個または2個有するモノマが好ましく、特に重合性不飽和基を1個有するモノマが好ましい。モノマ(a^2)は1種でも2種以上でもよい。具体

的には、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクロイロキシプロピルメタクリレートなどが挙げられる。

【0017】また、モノマ(a³)は、特定のブロック化イソシアネート基含有単量体であり、イソシアネート基がブロック化された構造を持つ化合物である。イソシアネート基のブロック化は、イソシアネート基とブロック化剤を反応させることにより行うことができる。ブロック化剤としては周知のものが使用できる。例えば、ピラゾール、3-メチルピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、インダゾール、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム、ε-カプロラクタム、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、フェノール、メタノール、ジエチルマロネート、重亜硫酸塩などが挙げられる。安定性または反応性のバランスの点から、メチルエチルケトオキシム、アセト酢酸エチル、ジエチルマロネート、ピラゾール、3-メチルピラゾールまたは3,5-ジメチルピラゾールが好ましく、撥水撥油性の洗濯耐久性に優れることから、特にメチルエチルケトオキシム、3-メチルピラゾールまたは3,5-ジメチルピラゾールが好ましい。

【0018】さらに、本発明における重合体(A)は、モノマ(a¹)、(a²)および(a³)以外のモノマ(a⁴)の重合単位を含んでいてもよい。モノマ(a⁴)としては、モノオレフィン、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、カルボン酸ビニルエステル、スチレン、置換スチレン、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、アルキルビニルエーテル、(置換アルキル)ビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ジオレフィン、グリシジル(メタ)アクリレート、アジリジニル(メタ)アクリレート、アジリジニルアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレートモノメチルエーテル、ポリオキシアルキレンジ(メタ)アクリレート、ポリジメチルシロキサン基を有する(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、カルボン酸アリルエステル、N-ビニルカルバゾール、N-メチルマレイミド、マレイン酸ジアルキルエステル、置換アミノアルキル(メタ)アクリレートから選ばれるモノマが好

ましい。

【0019】さらに、モノマ(a⁴)としては、エチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、メチロール化ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、アルキルビニルエーテル、(ハロゲン化アルキル)ビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソプレン、グリシジル(メタ)アクリレート、アジリジニル(メタ)アクリレート、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレートモノメチルエーテル、ポリオキシモノアルキレン(メタ)アクリレート(2-エチルヘキシル)エーテル、ポリオキシアルキレンジ(メタ)アクリレート、ポリジメチルシロキサン基を有する(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、酢酸アリル、N-ビニルカルバゾール、マレイミド、N-メチルマレイミド、(2-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0020】重合体(A)は、モノマ(a¹)、(a²)、(a³)の重合単位とともに、モノマ(a⁴)の重合単位を含む重合体であるのが好ましい。重合体(A)中の各重合単位の割合は、モノマ(a¹)の重合単位を40~80質量%、モノマ(a²)の重合単位を15~58質量%、モノマ(a³)の重合単位を2~10質量%とするのが好ましい。特に、モノマ(a¹)の重合単位を50~70質量%、モノマ(a²)の重合単位を22~46質量%、モノマ(a³)の重合単位を4~8質量%とするのが好ましい。また、重合体(A)がモノマ(a⁴)の重合単位を含む場合は、モノマ(a¹)の重合単位を40~80質量%、モノマ(a²)の重合単位を15~55質量%、モノマ(a³)の重合単位を2~10質量%、モノマ(a⁴)の重合単位を1~5質量%とするのが好ましい。特に、モノマ(a¹)の重合単位を50~70質量%、モノマ(a²)の重合単位を23~43質量%、モノマ(a³)の重合単位を4~7質量%、モノマ(a⁴)の重合単位を1~3質量%とするのが好ましい。

【0021】本発明における水系媒体(B)は、水のみからなる媒体、または水と水溶性溶剤からなる混合媒体である。水溶性溶剤は、1種または2種以上を使用できる。水溶性溶剤は、水溶性有機溶剤が好ましい。水系媒体(B)は、水のみからなる媒体、または水とプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレング

リコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルの中から選ばれる少なくとも1種の混合媒体が、撥水撥油性、保存安定性、安全性の面から好ましく、特に水のみからなる媒体、または水とプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールから選ばれる少なくとも1種との混合媒体が好ましい。水系媒体(B)中の水溶性溶剤の量は、重合体(A)に対して50質量%以下が好ましく、特に10~40質量%が好ましい。水溶性溶剤の量が少なすぎるとエマルジョンの凍結安定性の見地から充分でないおそれがあり、水溶性溶剤の量が多すぎると洗濯等に対する撥水撥油性の耐久性を低下させるおそれがある。また、水系媒体(B)の量は、重合体(A)の質量に対して1~5倍が好ましい。

【0022】本発明においては、界面活性剤(C)を用いて重合体(A)を乳化分散することが好ましい。界面活性剤(C)は1種からなっている、2種以上からなっている、または、界面活性剤(C)としては、ノニオン性界面活性剤のみ、またはノニオン性界面活性剤とともに、ノニオン性界面活性剤以外の界面活性剤からなるものが好ましい。ノニオン性界面活性剤以外の界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤または両性界面活性剤が好ましい。最も好ましくは、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤を併用することである。界面活性剤(C)におけるノニオン性界面活性剤としては、下記界面活性剤(c¹)~(c⁰)から選択される1種以上のノニオン性界面活性剤が好ましい。界面活性剤(c¹)は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテルからなるノニオン性界面活性剤である。

*【0023】界面活性剤(c¹)におけるアルキル基、アルケニル基またはアルカポリエニル基は、それぞれ炭素数が4~26であるのが好ましい。また、アルキル基、アルケニル基またはアルカポリエニル基は、それぞれ、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。分岐構造である場合には、2級アルキル基、2級アルケニル基または2級アルカポリエニル基が好ましい。アルキル基、アルケニル基、またはアルカポリエニル基の具体例としては、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ヘキサデシル基、ペヘニル基(ドコシル基)またはオレイル基(9-オクタデセニル基)等が挙げられる。界面活性剤(c¹)は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルまたはポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテルであるのが好ましい。界面活性剤(c¹)のポリオキシアルキレン部分は、1種または2種のオキシアルキレン基からなるのが好ましく、2種からなる場合には、それらの連なり方はブロックであることが好ましい。ポリオキシアルキレン部分は、オキシエチレン基および/またはオキシプロピレン基が2個以上連なった部分からなるのが好ましい。界面活性剤(c¹)としては、下記式c¹⁻¹で表される化合物(以下、化合物(式c¹⁻¹)ともいう。他も同様。)が好ましい。ただし下記式c¹⁻¹中のR¹⁻⁰は炭素数8以上のアルキル基または炭素数8以上のアルケニル基を示し、sは5~50の整数を示し、gは0~20の整数を示す。また、gとsとが2以上である場合、式c¹⁻¹中のオキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状になって連結されている。

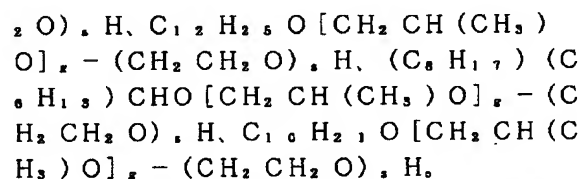
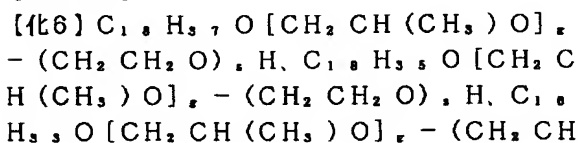
【0024】

【化5】



式c¹⁻¹中のR¹⁻⁰は、直鎖構造または分岐構造のいずれであってもよい。sは10~30の整数が好ましく、gは0~10の整数が好ましい。sが4以下、またはgが2以上となると、水に難溶性となり、水系媒体中に均一に溶解しないため、浸透性向上効果が低下するおそれがある。また、sが5以上となると親水性が高くなり、撥水性を低下させるおそれがある。化合物(式c¹⁻¹)の具体例としては下記化合物が挙げられる。ただし、下記式においてsおよびgは、上記と同じ意味を示し、好ましい態様も同じである。また、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状になって連結されている。

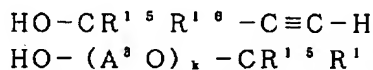
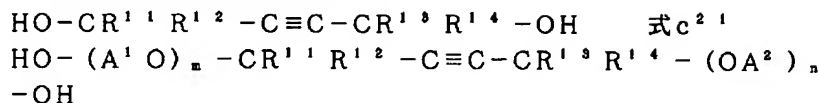
【0025】



【0026】界面活性剤(c²)は、分子中に1個以上の炭素-炭素三重結合および1個以上の水酸基を有し、かつ界面活性を示す化合物からなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤(c²)は、分子中に1個の炭素-炭素三重結合、および1個もしくは2個の水酸基を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。また、該ノニオン性界面活性剤は、部分構造としてポリオキシアルキレン部分を有していてもよい。ポリオキシアルキレン部分としては、ポリオキシエチレン部分、ポリオキシプロピレン部分、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とがランダム状に連なった部分、またはポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとがブロック状

に連なった部分が挙げられる。界面活性剤 (c²) の具
体例としては、下記式 c^{2 1}、下記式 c^{2 2}、下記式 c^{2 3}、
下記式 c^{2 4}、下記式 c^{2 5}、下記式 c^{2 6}、下記式 c^{2 7}、
下記式 c^{2 8}、下記式 c^{2 9}、下記式 c^{2 10}、下記式 c^{2 11}、
下記式 c^{2 12}、下記式 c^{2 13}、下記式 c^{2 14}、下記式 c^{2 15}、
下記式 c^{2 16}、下記式 c^{2 17}、下記式 c^{2 18}、下記式 c^{2 19}、
下記式 c^{2 20}、下記式 c^{2 21}、下記式 c^{2 22}、下記式 c^{2 23}、
下記式 c^{2 24}、下記式 c^{2 25}、下記式 c^{2 26}、下記式 c^{2 27}、
下記式 c^{2 28}、下記式 c^{2 29}、下記式 c^{2 30}、下記式 c^{2 31}、
下記式 c^{2 32}、下記式 c^{2 33}、下記式 c^{2 34}、下記式 c^{2 35}、
下記式 c^{2 36}、下記式 c^{2 37}、下記式 c^{2 38}、下記式 c^{2 39}、
下記式 c^{2 40}、下記式 c^{2 41}、下記式 c^{2 42}、下記式 c^{2 43}、
下記式 c^{2 44}、下記式 c^{2 45}、下記式 c^{2 46}、下記式 c^{2 47}、
下記式 c^{2 48}、下記式 c^{2 49}、下記式 c^{2 50}、下記式 c^{2 51}、
下記式 c^{2 52}、下記式 c^{2 53}、下記式 c^{2 54}、下記式 c^{2 55}、
下記式 c^{2 56}、下記式 c^{2 57}、下記式 c^{2 58}、下記式 c^{2 59}、
下記式 c^{2 60}、下記式 c^{2 61}、下記式 c^{2 62}、下記式 c^{2 63}、
下記式 c^{2 64}、下記式 c^{2 65}、下記式 c^{2 66}、下記式 c^{2 67}、
下記式 c^{2 68}、下記式 c^{2 69}、下記式 c^{2 70}、下記式 c^{2 71}、
下記式 c^{2 72}、下記式 c^{2 73}、下記式 c^{2 74}、下記式 c^{2 75}、
下記式 c^{2 76}、下記式 c^{2 77}、下記式 c^{2 78}、下記式 c^{2 79}、
下記式 c^{2 80}、下記式 c^{2 81}、下記式 c^{2 82}、下記式 c^{2 83}、
下記式 c^{2 84}、下記式 c^{2 85}、下記式 c^{2 86}、下記式 c^{2 87}、
下記式 c^{2 88}、下記式 c^{2 89}、下記式 c^{2 90}、下記式 c^{2 91}、
下記式 c^{2 92}、下記式 c^{2 93}、下記式 c^{2 94}、下記式 c^{2 95}、
下記式 c^{2 96}、下記式 c^{2 97}、下記式 c^{2 98}、下記式 c^{2 99}、
下記式 c^{2 100}、下記式 c^{2 101}、下記式 c^{2 102}、下記式 c^{2 103}、
下記式 c^{2 104}、下記式 c^{2 105}、下記式 c^{2 106}、下記式 c^{2 107}、
下記式 c^{2 108}、下記式 c^{2 109}、下記式 c^{2 110}、下記式 c^{2 111}、
下記式 c^{2 112}、下記式 c^{2 113}、下記式 c^{2 114}、下記式 c^{2 115}、
下記式 c^{2 116}、下記式 c^{2 117}、下記式 c^{2 118}、下記式 c^{2 119}、
下記式 c^{2 120}、下記式 c^{2 121}、下記式 c^{2 122}、下記式 c^{2 123}、
下記式 c^{2 124}、下記式 c^{2 125}、下記式 c^{2 126}、下記式 c^{2 127}、
下記式 c^{2 128}、下記式 c^{2 129}、下記式 c^{2 130}、下記式 c^{2 131}、
下記式 c^{2 132}、下記式 c^{2 133}、下記式 c^{2 134}、下記式 c^{2 135}、
下記式 c^{2 136}、下記式 c^{2 137}、下記式 c^{2 138}、下記式 c^{2 139}、
下記式 c^{2 140}、下記式 c^{2 141}、下記式 c^{2 142}、下記式 c^{2 143}、
下記式 c^{2 144}、下記式 c^{2 145}、下記式 c^{2 146}、下記式 c^{2 147}、
下記式 c^{2 148}、下記式 c^{2 149}、下記式 c^{2 150}、下記式 c^{2 151}、
下記式 c^{2 152}、下記式 c^{2 153}、下記式 c^{2 154}、下記式 c^{2 155}、
下記式 c^{2 156}、下記式 c^{2 157}、下記式 c^{2 158}、下記式 c^{2 159}、
下記式 c^{2 160}、下記式 c^{2 161}、下記式 c^{2 162}、下記式 c^{2 163}、
下記式 c^{2 164}、下記式 c^{2 165}、下記式 c^{2 166}、下記式 c^{2 167}、
下記式 c^{2 168}、下記式 c^{2 169}、下記式 c^{2 170}、下記式 c^{2 171}、
下記式 c^{2 172}、下記式 c^{2 173}、下記式 c^{2 174}、下記式 c^{2 175}、
下記式 c^{2 176}、下記式 c^{2 177}、下記式 c^{2 178}、下記式 c^{2 179}、
下記式 c^{2 180}、下記式 c^{2 181}、下記式 c^{2 182}、下記式 c^{2 183}、
下記式 c^{2 184}、下記式 c^{2 185}、下記式 c^{2 186}、下記式 c^{2 187}、
下記式 c^{2 188}、下記式 c^{2 189}、下記式 c^{2 190}、下記式 c^{2 191}、
下記式 c^{2 192}、下記式 c^{2 193}、下記式 c^{2 194}、下記式 c^{2 195}、
下記式 c^{2 196}、下記式 c^{2 197}、下記式 c^{2 198}、下記式 c^{2 199}、
下記式 c^{2 200}、下記式 c^{2 201}、下記式 c^{2 202}、下記式 c^{2 203}、
下記式 c^{2 204}、下記式 c^{2 205}、下記式 c^{2 206}、下記式 c^{2 207}、
下記式 c^{2 208}、下記式 c^{2 209}、下記式 c^{2 210}、下記式 c^{2 211}、
下記式 c^{2 212}、下記式 c^{2 213}、下記式 c^{2 214}、下記式 c^{2 215}、
下記式 c^{2 216}、下記式 c^{2 217}、下記式 c^{2 218}、下記式 c^{2 219}、
下記式 c^{2 220}、下記式 c^{2 221}、下記式 c^{2 222}、下記式 c^{2 223}、
下記式 c^{2 224}、下記式 c^{2 225}、下記式 c^{2 226}、下記式 c^{2 227}、
下記式 c^{2 228}、下記式 c^{2 229}、下記式 c^{2 230}、下記式 c^{2 231}、
下記式 c^{2 232}、下記式 c^{2 233}、下記式 c^{2 234}、下記式 c^{2 235}、
下記式 c^{2 236}、下記式 c^{2 237}、下記式 c^{2 238}、下記式 c^{2 239}、
下記式 c^{2 240}、下記式 c^{2 241}、下記式 c^{2 242}、下記式 c^{2 243}、
下記式 c^{2 244}、下記式 c^{2 245}、下記式 c^{2 246}、下記式 c^{2 247}、
下記式 c^{2 248}、下記式 c^{2 249}、下記式 c^{2 250}、下記式 c^{2 251}、
下記式 c^{2 252}、下記式 c^{2 253}、下記式 c^{2 254}、下記式 c^{2 255}、
下記式 c^{2 256}、下記式 c^{2 257}、下記式 c^{2 258}、下記式 c^{2 259}、
下記式 c^{2 260}、下記式 c^{2 261}、下記式 c^{2 262}、下記式 c^{2 263}、
下記式 c^{2 264}、下記式 c^{2 265}、下記式

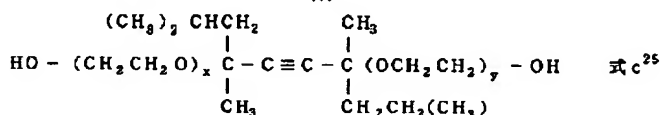
² ³ または下記式 c ² ⁴ で表される化合物が好ましい。＊



ただし、式 c^{2-1} ～ 式 c^{2-4} 中の A^1 、 A^2 または A^0 は、それぞれ独立に、アルキレン基を示し、 m および n はそれぞれ 0 以上の整数を示し、 $(m+n)$ は 1 以上の整数である。 k は 1 以上の整数を示す。 m 、 n または k がそれぞれ 2 以上である場合には、 A^1 、 A^2 または A^0 は、それぞれ 1 種のアルキレン基のみからなっているもよく、2 種以上のアルキレン基からなっているもよい。 R^{1-1} ～ R^{1-6} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を示す。アルキル基は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基が好ましく、特に炭素数 6 ～ 12 のアルキル基が好ましい。これらの基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基またはイソブチル基などが挙げられる。

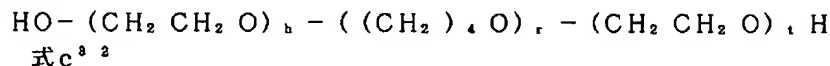
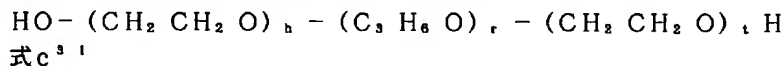
10※【0028】また、オキシアルキレン部分としては、オキシエチレン部分、オキシプロピレン部分またはオキシエチレン部分とオキシプロピレン部分の両方からなるのが好ましい。また界面活性剤(c²)中のオキシアルキレン基の個数は、1~50が好ましい。さらに、界面活性剤(c²)としては、下式c²⁻⁵で表されるノニオン性界面活性剤が好ましい。ただし、式c²⁻⁵のxおよびyはそれぞれ0以上の整数を示す。ノニオン性界面活性剤(式c²⁻⁵)は1種単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

20 【0029】
【化8】



ノニオン性界面活性剤(式 $c^{2.5}$)としては、 x と y との和の平均が10であるノニオン性界面活性剤、 x が0でありかつ y が0であるノニオン性界面活性剤、または式 $c^{2.5}$ の x と y との和が1~4であり、その平均が1.3であるノニオン性界面活性剤が好ましい。界面活性剤(c^3)は、オキシエチレンが2個以上連続して連なったポリオキシエチレン部分と、炭素数3以上のオキシアルキレンが2個以上連続して連なった部分とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤(c^3)における炭素数3以上のオキシアルキレンとしては、オキシテトラメチレンおよび/またはオキシプロピレンが好ましい。

【0030】界面活性剤(c³)としては、下記式c ★



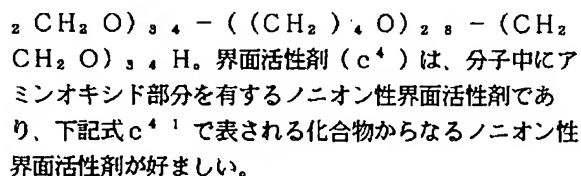
さらに界面活性剤(c³)としては、下記のいずれかの化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。

$$\begin{aligned} & [\text{化10}] \text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}-(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_{36}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}\text{H}, \text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8-(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_{35}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}, \\ & \text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{45}-(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_{17}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{45}\text{H}, \text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{45}-(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_{17}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{45}\text{H}, \end{aligned}$$

★³ または下記式 $c^{3/2}$ で表される化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。なお式 $c^{3/1}$ および式 $c^{3/2}$ 中のhは0~200の整数、rは2~100の整数、tは0~200の整数を示し、hが0である場合にはtは2以上の整数、tが0である場合にはhは2以上の整数である。また、式 $c^{3/1}$ 中の $-C_3H_5O-$ 部分は、 $-CH(CH_3)CH_2-$ であっても、 $-CH_2CH(CH_3)-$ であっても、 $-CH(CH_3)CH_2-$ と $-CH_2CH(CH_3)-$ とが混在していてもよい。また、下記式中のポリオキシアルキレン部分は、ブロック状に連結している。

【0031】

★ 【化9】



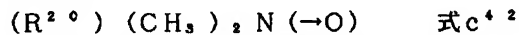
【0032】

50 【化 1 1】



式 c^{41} 中の R^{17} 、 R^{18} または R^{19} は、それぞれ独立に1価炭化水素基を示す。分子中にアミノキシド部分 ($N \rightarrow O$) を有する界面活性剤は、カチオン性界面活性剤に分類されることもあるが、本発明においては、ノニオン性界面活性剤として扱う。該界面活性剤は、1種であっても2種以上であってもよい。界面活性剤 (c^{41}) としては、特に下記式 c^{42} で表されるノニオン性界面活性剤が、重合体Aの分散安定性を向上させることから好ましい。

【化12】



式 c^{42} 中の R^{20} は、炭素数6~22のアルキル基、炭素数6~22のアルケニル基、アルキル基(炭素数6~22)が結合したフェニル基またはアルケニル基(炭素数6~22)が結合したフェニル基を示し、炭素数8~22のアルキル基または炭素数8~22のアルケニル基が好ましい。ノニオン性界面活性剤(式 c^{42}) の具体例としては、つぎの化合物が挙げられる。

【0033】

【化13】 $[H(CH_2)_{12}](CH_3)_2N(\rightarrow O)$ 、 $[H(CH_2)_{14}](CH_3)_2N(\rightarrow O)$ 、 $[H(CH_2)_{16}](CH_3)_2N(\rightarrow O)$ 、 $[H(CH_2)_{18}](CH_3)_2N(\rightarrow O)$ 。界面活性剤 (c^5) は、ポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルからなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤 (c^5) における置換フェニル基としては、1価炭化水素基で置換されたフェニル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基またはスチリル基で置換されたフェニル基がより好ましい。

【0034】界面活性剤 (c^5) としては、ポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ(アルケニルフェニル)エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(アルケニルフェニル)エーテル、またはポリオキシエチレンモノ

[(アルキル)(スチリル)フェニル]エーテルが好ましい。ポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルの具体例としては、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)エーテルのホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(オクチルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(オレイルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ[(ノニル)(スチリル)フェニル]エーテル、ポリオキシエチレンモノ

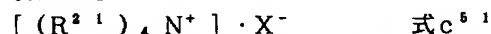
[(オレイル)(スチリル)フェニル]エーテル等が挙げられる。界面活性剤 (c^6) はポリオール脂肪酸エステルからなるノニオン性界面活性剤である。界面活性

剤 (c^6) における、ポリオールとしては、ポリエチレングリコール、デカグリセリン、ポリエチレングリコールと(ポリエチレングリコール以外の)ポリオールとのエーテル等が挙げられる。

【0035】界面活性剤 (c^6) としては、オクタデカン酸とポリエチレングリコールとの1:1(モル比)エステル、ソルビットとポリエチレングリコールとのエーテルと、オレイン酸との1:4(モル比)エステル、ポリオキシエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、オクタデカン酸との1:1(モル比)エステル、ポリエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、オレイン酸との1:1(モル比)エステル、ドデカン酸とソルビタンとの1:1(モル比)エステル、オレイン酸とデカグリセリンとの(1または2):1(モル比)エステル、オクタデカン酸とデカグリセリンとの(1または2):1(モル比)エステルが挙げられる。界面活性剤 (C) がカチオン性界面活性剤を含む場合には、置換アンモニウム塩からなるカチオン性界面活性剤を用いるのが好ましい。置換アンモニウム塩からなるカチオン性界面活性剤は、アンモニウム塩の窒素原子に結合する水素原子の1個以上が、アルキル基、アルケニル基、または末端が水酸基であるポリオキシアルキレン基に置換された化合物からなるカチオン性界面活性剤が好ましく、特に下記式 c^{51} で表される化合物からなるカチオン性界面活性剤が好ましい。

【0036】

【化14】



ただし、式 c^{51} 中の記号は以下の意味を示す。

R^{21} : 4つの R^{21} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~22のアルキル基、炭素数2~22のアルケニル基または末端が水酸基であるポリオキシアルキレン基である。ただし、4つの R^{21} は同時に水素原子にはならない。

X^- : 対イオン。

R^{21} がアルキル基である場合には、炭素数6~22の長鎖アルキル基が好ましい。 R^{21} が長鎖アルキル基以外のアルキル基である場合には、メチル基またはエチル基が好ましい。 R^{21} がアルケニル基である場合には、炭素数6~22の長鎖アルケニル基が好ましい。また、 R^{21} がポリオキシアルキレン基である場合には、ポリオキシエチレン基が好ましい。 X^- としては、塩素イオン、エチル硫酸イオンまたは酢酸イオンが好ましい。化合物(式 c^{51}) としては、モノ(長鎖アルキル)アミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン酢酸塩、モノ(長鎖アルケニル)ジメチルアミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン・エチル硫酸塩、モノ(長鎖アルキル)トリメチルアンモニウムクロリド、

ジ（長鎖アルキル）モノメチルアミン塩酸塩、ジ（長鎖アルキル）ジメチルアンモニウムクロリド、モノ（長鎖アルキル）モノメチルジ（ポリオキシエチレン）アンモニウムクロリド、ジ（長鎖アルキル）モノメチルモノ（ポリオキシエチレン）アンモニウムクロリド等が挙げられる。

【0037】さらに、化合物（式 c^5 ）としてはモノオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、モノオクタデシルジメチルモノエチルアンモニウムエチル硫酸塩、モノ（長鎖アルキル）モノメチルジ（ポリエチレングリコール）アンモニウムクロリド、ジ（牛脂アルキル）ジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルモノココナツアミン酢酸塩等が好ましい。界面活性剤（C）が、両性界面活性剤を含む場合には、アラニン類、イミダゾリウムベタイン類、アミドベタイン類または酢酸ベタイン等からなる両性界面活性剤が好ましい。両性界面活性剤の具体例としては、ドデシルベタイン、オクタデシルベタイン、ドデシルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。界面活性剤（C）の量は、重合体（A）に対して1～10質量%が好ましく、特に3～8質量%が好ましい。界面活性剤（C）量が少なすぎるとエマルションの安定性が低下するおそれがあり、多すぎると撥水撥油性の耐久性が低下することや染色堅牢度を損ねるおそれがある。ただし、原料組成物中に含ませるモノマ（ a^4 ）が自己乳化性のある重合性単量体を含む場合には、界面活性剤（C）の量を減らしてもよい。

【0038】界面活性剤（C）にカチオン性界面活性剤および／または両性界面活性剤を使用する場合にはノニオン性界面活性剤と併用することが好ましく、カチオン性界面活性剤および／または両性界面活性剤の量は、それぞれ重合体（A）に対して2質量%以下が好ましい。多すぎる場合には併用する染色加工助剤との併用性を損なうことがある。本発明における重合体（A）の製造方法は特に限定されず、水系媒体中で、界面活性剤（C）の存在下に、モノマ（ a^1 ）、モノマ（ a^2 ）およびモノマ（ a^3 ）、さらに必要によりモノマ（ a^4 ）を公知の方法、例えば乳化重合法または分散重合法により重合させるのが好ましい。乳化重合法または分散重合法により重合させる場合、界面活性剤および重合媒体の存在下に、重合開始剤、連鎖移動剤を加えて重合させる方法が例示できる。

【0039】重合開始剤は、水溶性または油溶性の重合開始剤が好ましく、アゾ系、過酸化係系、レドックス系等の汎用の開始剤が重合温度に応じて使用できる。重合開始剤は水溶性開始剤が好ましく、特にアゾ系化合物の塩が好ましい。重合温度は特に限定されないが、20～150℃が好ましい。また、モノマの重合反応において

は、分子量を制御する目的で、連鎖移動剤を含ませるのが好ましい。連鎖移動剤としては芳香族系化合物またはメルカプタン類が好ましく、アルキルメルカプタンが特に好ましい。連鎖移動剤の具体例としては、 n -オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、ステアシルメルカプタンまたは α -メチルスチレンダイマ $CH_2=CPhCH_2C(C_6H_5)_2Ph$ [ただし Ph はフェニル基である]が好ましく挙げられる。乳化重合を開始する前段階として、モノマ、界面活性剤および水系媒体からなる混合物を、ホモキサーまたは高圧乳化機等であらかじめ前分散させてもよい。重合開始前に混合物をよく攪拌することで、最終的に得られる重合体の収率を向上できる。

【0040】重合体（A）は、媒体中で粒子として存在するのが好ましい。重合体（A）の平均粒子径は10～1000nmが好ましく、10～300nmがより好ましく、10～200nmが特に好ましい。平均粒子径が10nm未満では、安定な分散液を得るために多量の界面活性剤が必要となり、撥水撥油性が低下し、さらに染色された布帛類に処理した場合に色落ちが発生する。平均粒子径が1000nm超では、媒体中で粒子が沈降する。平均粒子径は、動的光散乱装置、電子顕微鏡等により測定できる。後述する通常の乳化重合の方法で、界面活性剤の存在下に重合を実施した場合、平均粒子径は上記の範囲に含まれる。さらに、本発明の撥水撥油性組成物には他の添加剤を含んでもよい。他の添加剤としては、他の重合体エクステンダー、架橋剤、他の撥水剤、他の撥油性剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤、ステインブロッカー等が挙げられる。

【0041】撥水撥油性組成物中の固形分の量（固形分濃度ともいう）は、エマルションの保存安定性または輸送コスト等の見地から10～40質量%が好ましく、特に15～30質量%が好ましい。本発明の撥水撥油性組成物は目的または用途等に応じて任意の濃度に希釈し、被処理物に適用させる。被処理物への適用方法も、被処理物の種類または組成物の調製形態等に応じて、任意の方法が採用される。たとえば、浸漬塗布等の被覆加工方法により被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用される。また、必要ならば適当な架橋剤とともに適用し、キュアリングなどの熱処理を行ってもよい。ナイロン、ポリエステル、綿等の繊維織物に適用する場合には、適度な撥水撥油性を得るため、織物の風合いを保つため、または経済的な見地から、固形分濃度は0.1～3%が好ましく、特に0.5～2%が好ましい。そして、十分な撥水撥油性の発現のため、キュアリングなどの熱処理（温度は80～200℃、時間は30～300秒）を行うことが好ましい。本発明の撥水撥油性組成物で処理される被処理物は特に限定されず、繊維、繊維織物、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属およびその酸化物、窯業製品、プラスチック

ク等が挙げられる。特に繊維織物の洗濯に対する撥水撥油性の耐久性に改善効果があるので、繊維織物に対して適用することが好ましい。繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維等の無機繊維、またはこれらの混合繊維の織物が挙げられる。

【0042】

【実施例】以下に、実施例等（例1～4は実施例、例5～15は比較例）により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例等に限定されない。

【例1】1Lのガラス製ビーカーにペルフルオロアルキルエチルアクリレート〔F(CF₃)₂CH₂CH₂OC(O)CH=CH₂〕であり、nが6～16の混合物であり、nの平均値は9、純度は93.6質量%である。（以下、FAと記す。）173.4g、2-エチルヘキシルメタクリレート（以下、2EHMAと記す。）100.1g、2-イソシアネートエチルメタクリレートのメチルエチルケトオキシムブロック体（以下、MOI-BMと記す。）16.2g、n-ドデシルメルカプタン(DOSH)0.5g、ポリオキシエチレンオレイルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数30）

（日本油脂(株)製、商品名「ノニオンE230」、以下、E230と記す。）10.8g、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体（日本油脂(株)製、商品名「プロノン204」、以下P204と記す。）2.7g、ビスポリオキシエチレン2,4,7,9-тетраметил-5-децил-4,7-ジエーテル（Air Products and Chemical Inc. 製、商品名「サーフィノール485」、以下、S485と記す。）1.4g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド（純度63%）（以下、STMACと記す。）2.1g、トリプロピレングリコール（以下、TPGと記す。）108.2g、イオン交換水391.3gを入れた。続いてこの混合物を湯浴中で50℃に加熱し、ホモミキサー（特殊機化(株)製、TKホモミキサーMK2）を用いて混合した。次にこの乳化液を50℃に保ったまま高圧乳化器（APVゴーリン社製、LAB60-10TBS）を用い、40MPaの条件で乳化した。得られた乳化液の698.8gの1Lをオートクレーブに移液し、30℃以下に冷却した。これに2,2'-アソビス（2-メチルプロピオンアミジン）2塩酸塩（和光純薬(株)製、商品名：「V-50」、以下V-50と記す。）1.2gを加え、窒素で内部を置換した。攪拌しながら温度を60℃に上げて10時間重合し、乳白色のエマルジョン得た。これをアドバンテック社製C-63ろ紙を用いて加圧ろ過した。ろ過後のエマルジョンを120℃、4時間の条件で乾燥して求めた固形分濃度は34.5質量%、動的光散乱粒

子径測定装置（大塚電子製、ELS-800）で測定した重合体の平均粒子径は130nmであった。これをさらにイオン交換水を用いて固形分濃度を20質量%としたものを撥水撥油剤組成物とした。

【0043】[例2～10]表1および表2にしたがった以外は、例1と同様にして、例2～10の撥水撥油剤組成物を調製した。

【0044】

【表1】

原料番号	例1	例2	例3	例4	例5
FA	173.4	173.4	173.4	173.4	173.4
2EHMA	100.1				
BMA		97.3	97.3	97.3	
MMA					100.0
StA					
StMA					
HEA		2.7	2.7	2.7	
MOI-BM	8.1	8.1			8.1
MOI-py			8.1		
VI-BM				8.1	
MAA					
P204	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
E230	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8
S485	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
STMAC	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
SLS					
Na ₂ CO ₃					
TPG	108.2				108.2
DPG		108.2	108.2	108.2	
TePG					
水	391.2	391.2	391.2	391.2	391.2
n-DOSH	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
V-50	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
V-501					
平均粒子径 [nm]	130	160	155	110	120

【0045】

【表2】

原料番号	例6	例7	例8	例9	例10
FA	173.4	173.4	173.2	173.4	173.4
2EHMA					
BMA		97.3	97.2	97.3	
MMA					97.3
StA					
StMA	97.3				
HEA	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
MOI-BM	8.1		8.1		
MOI-py					
VI-BM		8.1			
MAA				8.1	8.1
P204	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
E230	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8
S485	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
STMAC	2.1	2.1		2.1	2.1
SLS			1.4		
Na ₂ CO ₃			0.7		
TPG				108.1	108.1
DPG	108.2		108.0		
TePG		108.3			
水	391.2	391.2	391.7	391.2	391.2
n-DOSH	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
V-50	1.2	1.2		1.2	1.2
V-501			1.2		
平均粒子径 [nm]	255	170	200	190	240

【0046】BMA：ブチルメタクリレート

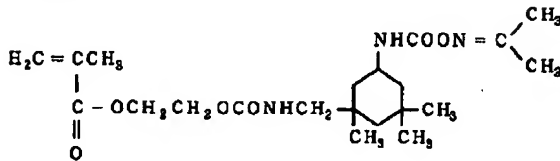
MMA：メチルメタクリレート

StA：ステアリルアクリレート

StMA：ステアリルメタクリレート

HEA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

MOI-py: 2-イソシアネートエチルメタクリレート
の3, 5-ジメチルピラゾールブロック体
VI-BM:
【化15】



10

【0047】MAA: N-メチロールアクリルアミド
SLS: ラウリル硫酸ナトリウム
DPG: ジプロピレングリコール
TePG: テトラプロピレングリコール
n-DoSH: n-ドデシルメルカプタン
V-501: 4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)
(和光純薬(株)製)

【0048】〔撥水撥油性の評価〕上記の方法で得られた撥水撥油剤組成物(例1~10)を、水道水を用いて固形分濃度を1質量%に調製したものを加工処理液として撥水撥油性、黄変の有無、風合いおよび加工浴の安定性を評価した。結果を表7、表8、表9に示す。比較として、表6(単位: 質量%)に示す、市販のフッ素系撥水撥油剤、メチロールメラミン型架橋剤とその触媒、または、市販のブロックイソシアネート型架橋剤を併用した加工処理液(例11~15)についても評価を行った。評価布1は、未染色およびシルケット加工済みの綿(100%)ブロード布を試験布として、加工処理液に試験布を浸漬し、2本のゴムローラーの間で布を絞ってウェットピックアップを70質量%とした後、110℃で60秒間乾燥し、さらに170℃で90秒間熱処理して作成した。また、染色およびフィックス処理済みナイロンタフタ布を試験布として、ウェットピックアップを25質量%とした以外は、同様にして評価布2を作製した。これら評価布について下記の方法で初期および洗濯後の評価を行った。洗濯後については、風乾後と加熱乾燥後の2つの条件について評価した。

【0049】〔撥水性の評価〕JIS-L1092 1992のスプレー試験により行い、表3に示す撥水性ナンバーで表した。また、それぞれの中間の撥水性ナンバーを示すものについては+、-の符号をつけて表現した。

【0050】

【表3】

撥水性ナンバー	状 態
100	表面に付着湿潤がないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的に湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	裏裏両面が完全に湿潤を示すもの

50

〔撥油性の評価〕AATCC-Test Method 118-1997により行い、表4に示す撥油性ナンバーで表した。

【0051】

【表4】

撥油性 ナンバー	試験溶液	表面張力 mN/m(25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジョール65部 /ヘキサデカン35部	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1におよばないもの	-

【0052】〔洗濯の方法〕JIS L 1092:1998 5.2 a) 3) C法に従い、家庭における洗濯5回相当の洗濯(「HL-5」と記す。)を行った。洗濯には、全自動繰り返し洗濯試験機(株)大栄科学精器製、商品名「AWS-30」と、洗剤(花王(株)製、商品名「アタック」)を用いた。洗濯後の乾燥条件は、以下の通り。

風乾: 温度25℃、湿度60%RHにて一晩行った。

加熱乾燥: 温度75℃にて5分間行った。

〔黄変の有無〕評価布の変色(黄色への変色)の割合を目視観察した。

〔風合いの評価〕表5に示す5段階の評価基準(官能試験)にしたがって評価した。

【0053】

【表5】

評価	風合い
5	未処理布より柔らかく感じる
4	未処理布よりやや柔らかく感じる
3	未処理布と変わらない
2	未処理布よりやや硬く感じる
1	未処理布よりやや硬く感じる

〔加工浴の安定性の評価〕加工処理液を評価液として、この評価液の100mLをガラス製サンプルビンに入れて、40℃の恒温試験機に静置し、24時間後の状態を目視観察した。

【0054】

【表6】

例	撥水撥油剤組成物	M-3/触媒	BP-11
11	例9	1	0.3/0.3
12	例9	1	2
13	AG-480	1	
14	AG-480	1	0.3/0.3
15	AG-480	1	2

AG-480:フッ素系撥水撥油剤 (旭硝子社製、商品名「アサヒガードAG-480」(有機塩素含有))
M-3:メラミン樹脂 (住友化学社製、商品名「スミテックスレジンM-3」(トリメチロールメラミン系樹脂))
触媒:メラミン樹脂用触媒 (住友化学社製、商品名「スミテックスクセレーターACX」(有機アミン系触媒))
BP-11:ブロックイソシアネート樹脂 (明成化学社製、商品名「メイカネートBP-11」)

【0055】

【表7】

	撥水撥油剤組成物	綿ブロード 撥水性/撥油性		
		初期	HL-5 風乾	HL-5 75℃乾燥
1	例1	100/5	70+/2	80/2
2	例2	100/5	80/2	90-/3
3	例3	100/5	80/2	80+/2
4	例4	100/5	80-/1	80/2
5	例5	90/4	70-/0	70+/1
6	例6	100/4	70-/0	70/1
7	例7	100/4	70/1	70+/1
8	例8	70/2	70/0	70/1
9	例9	100/4	50/0	70/0
10	例10	100/4	0/0	50/0
12	例9	100/5	80/2	80+/3
13	AG-480	100/5	50/0	50+/0
15	AG-480	100/5	80+/2	80/3

【0056】

【表8】

	撥水撥油剤組成物	ナイロンタフタ布 撥水性/撥油性		
		初期	HL-5 風乾	HL-5 75℃乾燥
1	例1	100/5	70-/2	70+/2
2	例2	100/5	70/2	80/3
3	例3	100/5	70+/2	80/2
4	例4	100/5	70/1	80/2
5	例5	90/4	50/0	70/1
6	例6	100/4	70-/1	70/1
7	例7	100/4	70-/0	70/1
8	例8	70/2	50/0	50+/1
9	例9	100/4	50/0	50+/0
10	例10	100/4	50/0	50/0
11	例9	100/5	70+/2	80/2
12	例9	100/4	70/2	80/2
13	AG-480	100/5	50/0	50+/0
14	AG-480	100/5	70+/2	80/2
15	AG-480	100/5	70/2	80/2

【0057】

【表9】

	撥水撥油剤組成物	黄変の有無	風合い	加工後の安定性
1	例1	無	3	変化無し
2	例2	無	3	変化無し
3	例3	無	3	変化無し
4	例4	無	3	変化無し
5	例5	無	4	変化無し
6	例6	無	2	変化無し
7	例7	無	3	変化無し
8	例8	無	3	変化無し
9	例9	無	3	白濁
10	例10	無	2	白濁
11	例9	一	5	白濁
12	例9	有り	5	一部沈降
13	AG-480	無	1	白濁
14	AG-480	一	5	白濁
15	AG-480	有り	5	一部沈降

【0058】

【発明の効果】本発明の撥水撥油剤組成物は、被処理物に耐久性に優れた撥水撥油性を付与できる。このため、加工処方が簡略化でき、経済的にも有意である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H020 BA05 BA24

4J002 BG041 BG051 BG071 BG081

CH022 DE026 EC047 ED027

ED037 ED068 EN138 FD312

FD318 GH02 GK00 HA07

4J100 AL03Q AL04Q AL05Q AL08P

AL08R AL09Q AL62Q AL66Q

BA01Q BA02Q BA34P BA38R

BA42R BA58P BB12P BB13P

BB18P BC04R CA05 EA07

JA01 JA11 JA13

THIS PAGE BLANK (USPTO)